

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168238  
 (43)Date of publication of application : 23.06.1998

---

(51)Int.Cl.	C08L 21/00 B29D 30/04 C08K 3/04 C08K 3/36 C08L 9/00 // B60C 1/00 B29K 9/00 B29K507:04
-------------	--

---

(21)Application number : 09-322778	(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER CO:THE
(22)Date of filing : 25.11.1997	(72)Inventor : LUKICH LEWIS TIMOTHY DUNCAN THOMAS EDWIN LANSINGER COLLEEN MARIE

---

(30)Priority

Priority number : 96 757713 Priority date : 26.11.1996 Priority country : US

---

## (54) UTILIZATION OF FULLERENE CARBON IN CURABLE RUBBER COMPOUND

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a light-weight tire having improved rubber dynamic properties by mixing a diene elastomer with a carbon black reinforcement at least partially replaced by fullerene or used in combination therewith.

**SOLUTION:** 100 pts.wt. at least one diene elastomer is mixed with about 30 to 100 pts.wt. elastomer reinforcement comprising at least one member selected among about 5 to 100wt.% at least one fullerene carbon having C<sub>2n</sub> (wherein n is an integer of at least 30), 0 to about 95wt.% carbon black and precipitated silica. The fullerene carbon is any fullerene having at least one coanulene ring structure or an entity containing corannulene ring structure. The fullerene carbon of this kind usually has a specific gravity of about 1.2 to about 1.7. A tire made from the rubber composition containing the fullerene is excellent in a balance between rolling resistance and tread wear resistance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168238

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 21/00  
B 29 D 30/04  
C 08 K 3/04  
3/36  
C 08 L 9/00

識別記号

F I  
C 08 L 21/00  
B 29 D 30/04  
C 08 K 3/04  
3/36  
C 08 L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-322778

(22)出願日 平成9年(1997)11月25日

(31)優先権主張番号 757713

(32)優先日 1996年11月26日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002976

ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー  
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY  
アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001,  
アクロン, イースト・マーケット・ストリート 1144

(72)発明者 ルイス・ティモシー・ラキシュ  
アメリカ合衆国オハイオ州44313, アクロン, ウエスト・マーケット・ストリート 1025

(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外4名)

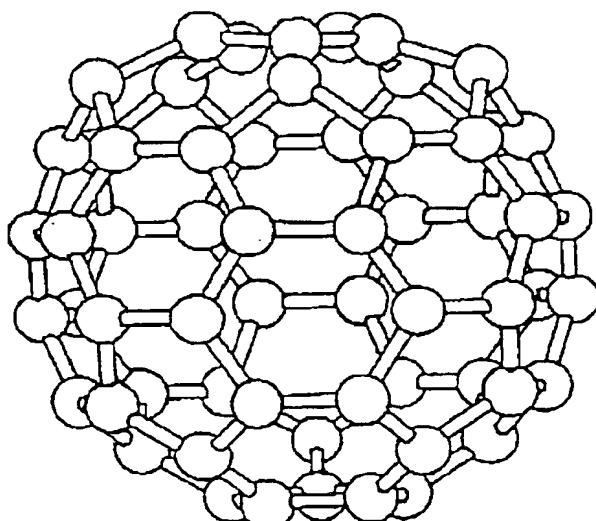
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性ゴムコンパウンド中のフラーレン炭素の利用

(57)【要約】

【課題】 強化材の少くとも一部としてフラーレン形の炭素を含んでいる硬化性ゴム組成物とそのゴム組成物から成るトレッドを有するタイヤを提供する。

【解決手段】 普通に用いられているカーボンブラック強化材の少くとも一部に代えて、またはそれに加えて、例えばC<sub>60</sub>などのフラーレン形の炭素を強化材として含んでいる硬化性ゴム組成物を調製し、さらにこのゴム組成物から成るトレッドを有するタイヤを調製する。このフラーレンは、水素置換若しくは官能基置換により表面修飾することにより強化性能をさらに向上させることができる。このフラーレン炭素は普通のカーボンブラックより比重が小さく、それを用いたゴム組成物から作られたタイヤ若しくは他の物品の重量を減らすことができる。フラーレンを用いたゴム組成物から作られたタイヤは、ころがり抵抗性とトレッド耐摩耗性のバランスが優れている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の、ゴム100重量部当たり、  
 (A) 少なくとも一種のジエン系エラストマー100重量部 (p h r)、および(B) 約5から約100重量パーセントの、少なくとも一種の、式C<sub>2n</sub> (式中、nは少なくとも30の整数である)を有することを特徴とするフラーレン炭素と、0から約95重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少くとも一種から構成されることを特徴とするエラストマー強化材約30から約100 p h rを含んでなるゴム組成物から構成される成分を有するタイヤ。

【請求項2】 タイヤ成分用のエラストマー (一種または複数) が共役ジエンの単独重合体および共重合体から成る群の少なくとも一種から選ばれ、そしてその単独重合体が天然シス-1, 4-ポリイソプレンゴム、合成シス-1, 4-ポリイソプレンゴム、3, 4-ポリイソブレンゴム、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムおよびそれらの混合物より成る群から選ばれ、その共重合体がイソブレン/ブタジエン共重合体ゴム、スチレン/ブタジエン共重合体ゴム、スチレン/イソブレン共重合体ゴム、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体ゴム、イソブレン/アクリロニトリル共重合体ゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエン三元共重合体ゴム、 $\alpha$ -メチルスチレン/ブタジエン共重合体ゴム、 $\alpha$ -メチルスチレン/イソブレン共重合体ゴム、 $\alpha$ -メチルスチレン/イソブレン/ブタジエン三元共重合体ゴムおよびそれらの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項3】 タイヤ成分用エラストマーが少なくとも二種のジエン系エラストマーであることを特徴とする、請求項1または2に記載のタイヤ。

【請求項4】 タイヤ成分用ジエン系エラストマーが天然シス-1, 4-ポリイソプレンゴム、合成シス-1, 4-ポリイソプレンゴム、3, 4-ポリイソブレンゴム、シス-1, 4-ポリブタジエンゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエンゴム、イソブレン/ブタジエン共重合体ゴム、スチレン/ブタジエン共重合体ゴムおよびブタジエン/アクリロニトリル共重合体ゴムより成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項5】 タイヤ成分用フラーレン炭素が約1.2から1.7の比重を有し、そして該フラーレン炭素について、nが30から35であることを特徴とする、請求項1から4の任意の一項に記載のタイヤ。

【請求項6】 タイヤ成分のフラーレン炭素について、nが35より大きいことを特徴とする、請求項1から4の任意の一項に記載のタイヤ。

【請求項7】 タイヤ成分用のフラーレン炭素強化材の少なくとも一部がC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>96</sub>、C<sub>120</sub> およびそれらの混合物より成

る群から選ばれる、請求項1から4の任意の一項に記載のタイヤ。

【請求項8】 タイヤ成分用の強化材が約5から約90重量パーセントのフラーレン炭素と、それに応じて約95から約10重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少くとも一種から構成されることを特徴とする、請求項1から7の任意の一項に記載のタイヤ。

【請求項9】 タイヤ成分用の強化材が約10から約50重量パーセントのフラーレン炭素と、それに応じて約90から約50重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少くとも一種から構成されることを特徴とする、請求項1から8の任意の一項に記載のタイヤ。

【請求項10】 タイヤ成分が外周トレッドである、請求項1から9の任意の一項に記載のタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本明細書で説明される発明は、一般に、常用されていない形の炭素、即ちC<sub>32</sub>若しくはそれより高次の、好ましくはC<sub>60</sub>若しくはそれより高次の化学式を有する、ときには“バッカミンスター・フラーレン (buckminsterfullerenes)”とも呼ばれるフラーレン類の、ゴム組成物における、特にタイヤトレッドでの使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、各種ゴムの混合物であることが多い、カーボンブラックで強化されているゴムトレッドを有する空気入りゴムタイヤが製造されている。例えば、そのようなゴムの非限定例に、少なくとも一種、そしてよりしばしば二種若しくはそれ以上の、スチレン/ブタジエン共重合体 (一種または複数) (SBR)、天然ゴムを含めてシス-1, 4-ポリイソブレン、シス-1, 4-ポリブタジエンおよびスチレン/イソブレン/ブタジエン三元共重合体 (一種または複数)、さらには他のエラストマーがある。さらに、このようなタイヤは、例えば天然ゴムから成るトレッド、SBRとシス-1, 4-ポリブタジエンゴムとのブレンドから成るトレッド、天然ゴムとSBRから成るトレッド、さらにはまた30-35%のスチレンを含むSBR (40-60 p h r)、シス-1, 4-ポリイソブレン (20-30 p h r) およびシス-1, 4-ポリブタジエン (20-30 p h r) の三元-ブレンドから成るトレッドを有することもある。例えば、ヴァンデルビルトゴムハンドブック (The Vanderbilt Rubber Handbook)、第13版 (1990年)、603-4頁を参照されたい。

【0003】 カーボンブラックの特性は、そのカーボンブラックが配合されるゴム組成物の様々な性質を決める重要な因子である。普通、タイヤトレッドゴム組成物

は、良好な静止摩擦特性、即ちトラクション (traction) と摩耗抵抗性を有するトレッドゴム組成物を提供する目的で、ゴムの強化用に、表面積の大きいエラストマー強化用カーボンブラックを使用する。他方、モーター車両の燃料効率を向上させるためには、タイヤトレッド部分のころがり抵抗性を小さくすることが望ましい。このころがり抵抗性の低下は、従来技術中に、例えば粒径が大きく、そして表面積の小さいカーボンブラック、若しくは所定の粒径で凝集物の粒度分布範囲の広いカーボンブラックを使用して、ゴムのレジリエンス、即ち反発弾性を大きくすることにより達成されるという幾つかの指摘がある。

【0004】従来技術は、トレッドの路上での静止摩擦特性を向上させるように設計されたタイヤトレッド組成物は、通常、タイヤのころがり抵抗性を増大させることを教示しており、それは一般に受け入れられている考え方であると信じられている。同様に、タイヤトレッドの組成を、タイヤのころがり抵抗を改善（減少）させるように変えると、普通、タイヤトレッド静止摩擦特性および／またはトレッド摩耗抵抗性が低下する。大きい摩耗抵抗性と大きいレジリエンスの両方を同時にゴムに付与することは、この要求はゴム中のカーボンブラックの性質の観点からお互いに矛盾すると考えられるので困難である。タイヤ或いはタイヤトレッドの諸性質（静止摩擦特性、ころがり抵抗性およびトレッド耐摩耗性）にかね合い（trade-off）を取ることが必要であると言うこの問題は、この技術分野の習熟者に良く知られている。

【0005】かくして、各種の強化用カーボンブラックの選択は、そのゴム組成物の最終的性質に一つの役割を示すことになる。

【0006】幾つかのタイヤトレッドの用途では、シリカがしばしばカーボンブラックと併用され、そして通常シリカカッパーと共にゴム強化材の少くとも一部として使用される。

【0007】本明細書で用いられる “phr” という用語は、通常の用い方に従って “ゴムエラストマー 100 重量部当たりの個々の材料の重量部数” を示す。本発明の説明において “ゴム” および “エラストマー” という用語は、特に断らない限り互換的に用いられる。“ゴム組成物”、“混練ゴム” および “ゴムコンパウンド” という用語は、各種の配合成分および材料とブレンドまたは混合されたゴム” を指すものとして互換的に用いることができるもので、このような用語はゴム混合またはゴム混練技術分野の習熟者にはよく知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強化材として、普通に用いられているカーボンブラック強化材の少くとも一部に代えて、若しくはそれに加えてフラー-レン形の炭素を含んでいるゴム組成物から成るトレッド

ドを有するタイヤを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の方法によれば、強化材として、ゴムコンパウンド中で、普通に用いられているカーボンブラックの形の強化材の少くとも一部に代えて、若しくはそれに加えて、強化材として役立つ、通常微粒子であるフラー-レン状の炭素を含んでいるゴム組成物から成るトレッドを有するタイヤが提供される。場合によっては、このフラー-レンは、強化性を高めるために、部分若しくは完全水素置換或いは部分若しくは完全官能基置換により表面修飾されていてもよい。

【0010】このような常用されていないフラー-レン形の炭素は、ばらばらの粒子および／またはそのような粒子の凝集体或いは塊として用いることもできる。

【0011】フラー-レン炭素とは、少なくとも一つのコアアヌレン環 (corrannulene ring) 構造、若しくはコアアヌレン環構造を含む部位を有する任意のフラー-レンであることを意味する。この同素体形炭素は式  $C_{2n}$  を有することで特徴付けられ、ここで  $n$  は少なくとも 16 の整数で、約 16 から 960 の範囲にあり、より好ましくは約 30 から約 240、最も好ましくは約 30 から 40 の範囲であり、少くとも 12 の五角形と少くとも 20 の六角形の頂点に配置されて、閉じたかご構造の炭素原子構造を形成している。

【0012】本発明の方法によれば、ゴム 100 重量部当たり、(A) 少なくとも一種のジエン系エラストマー 100 重量部 (phr)、および (B) 約 5 から約 100 重量パーセントの少くとも一種のフラー-レン炭素と、0 から約 95 重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少くとも一種から構成される微粒子状エラストマー強化材約 30 から約 100 phr、或いはまた約 35 から約 90 phr を含んでなるゴム組成物のトレッドを有するタイヤが提供される；ここで、上記のフラー-レン炭素は式  $C_{2n}$  を有することを特徴とし、式中  $n$  は少なくとも 16、好ましくは少なくとも 30、場合によっては、好ましくは少なくとも 35 の整数で、約 16 から 960 の範囲、より好ましくは約 30 から約 240、そして最も好ましくは約 30 から 40 の範囲であって、炭素原子の閉じた籠構造を形成している。

【0013】別の態様では、上記のエラストマー強化材は、(i) 約 5 から約 90、或いはまた約 10 から約 50 重量パーセントの上記フラー-レンと、それに対応して (ii) カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少くとも一種から選ばれる約 95 から約 100 重量パーセント或いはまた約 90 から 50 重量パーセントの少くとも一種の強化用充填材から構成されていてもよい。好ましくは、このカーボンブラックは、トレッドゴム用の場合で約 30 から約 150 g/kg、好ましくは約 100 から約 150 g/kg の範囲のよう素吸収値、および約

60から約140cm<sup>3</sup>/100g、好ましくは約100から約140cm<sup>3</sup>/100gの範囲のDBP価を有し、そして沈降シリカは約40から約600、好ましくは50から300の範囲の、窒素ガスを用いて測定したBET表面積、および約100から約400、より好ましくは約150から約300のDBP価を有することが好ましい。

【0014】実際には、このようなフラーレン若しくはフラーレン炭素は、また、普通、約1.2から約1.7の範囲の比重を持つと言う特徴を有することもできる。

【0015】このようなフラーレンは、形が実質的に球形であると考えられ、そして基本的に中空で、多面の三次元カーボンブラックから構成されていると考えられる。この多面炭素シェルは、一般に、小面若しくは面、普通五角形の面で連結されている結合六角形面で構成されている。

【0016】フラーレンの例は、米国特許第5,281,653号；同第5,372,798号；および同第5,292,813号明細書、そしてまたサイエンティフィックアメリカン（Scientific American）（1990年）、10月号に掲載されている“フラーレン”と題される記事の中に総説されている。

【0017】本発明の一つの態様では、フラーレン炭素はそれ自身タイヤトレッド用ゴム組成物のための強化材として使用することが可能であり、またフラーレンはより普通のカーボンブラック（一種または複数）と組み合せて使用される（例えば、タイヤ）。このフラーレン形炭素は比重が小さく、それによってそのゴムコンパウンドから作られるタイヤ若しくは他の物品の重量を減らすことが可能になる。

【0018】本発明のもう一つの態様では、比重のより小さいこの微粒子状フラーレンカーボンブラックは、比重のより大きい、より普通のカーボンブラック強化材の代りに使用してタイヤ全体の重量を減らすことを可能にする。

【0019】本発明のさらにもう一つの態様では、フラーレン炭素が添加されていないタイヤの動的性質に比べて、タイヤの動的性質を改質するのに十分な量の強化用フラーレン炭素充填材或いはフラーレン炭素と非-フラーレン炭素との混合物を、少くとも一つの硬化性ゴムと組み合せてタイヤを作る方法が開示される。

【0020】本発明のさらにもう一つの目的は、少なくとも一種の硬化性ゴム、好ましくは少なくとも一種の硫黄硬化性ゴムと、如何なる添加フラーレン炭素も含まないゴムに比べて、そのゴムの動的性質を改善するための、そのゴムとの対比で十分な重量のフラーレン炭素との組成物を開示することである。この態様では、このゴム組成物のトレッドは、ゴム100重量部当たり、

(A) 少なくとも一種のジエン系エラストマー100重量部(phr)、および(B) 約5から約100重量部

セントの少なくとも一種のフラーレン炭素と0から約95重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少なくとも一種から構成される微粒子状エラストマー強化材約30から約100phr、或いはまた約35から約90phrを含んでなることが好ましく、ここで上記フラーレン炭素は式C<sub>2n</sub>を有することを特徴とし、式中nは少なくとも16、好ましくは少なくとも30、場合によっては、好ましくは少なくとも35の整数で、そして約16から960の範囲、より好ましくは約30から約240、最も好ましくは約30から40の範囲であって、炭素原子の閉じた籠構造を形成している。

【0021】さらにまた、このエラストマー強化材は、(i) 約5から約90重量パーセント、或いはまた約10から約50重量パーセントのフラーレンと、それに対応して(ii) 約95から約10重量パーセント、或いはまた約90から50重量パーセントの、カーボンブラックおよび沈降シリカの内の少なくとも一種から選ばれる少なくとも一種の強化用充填材から構成されていてもよい。好ましくは、カーボンブラックは、トレッドゴム用として、約30から約150g/kg、好ましくは約100から約150g/kgの範囲のよう素吸収値、および約60から約140cm<sup>3</sup>/100g、好ましくは約100から約140cm<sup>3</sup>/100gの範囲のDBP価を有し、そして沈降シリカは約40から約600、好ましくは50から300の範囲の、窒素ガスを用いて測定したBET表面積、および約100から約400、より好ましくは約150から約300の範囲のDBP価を有することが好ましい。

【0022】本発明のこれらおよび他の態様は、添付図面、さらには詳細な説明および添付請求の範囲を参照すれば明らかになるであろう。

【0023】本発明は、特定の部分、および部分の配列で具体化することができ、その一つの推奨される実施態様は、明細書中に詳細に説明され、その一部をなす添付図面中に例示される。図面を簡単に説明すると：図1は、異なるタイプのカーボンブラック（試料1および試料2）およびフラーレン炭素強化材（試料3および試料4）を含む4種のゴム組成物での弾性率G'および損失弾性率G"の温度(℃)に対する一連の動的プロットである。室温(～25℃)から160℃まで変化する温度で掃引し、そして動的変形は、2パーセント一定で、周波数は1ヘルツ(Hz)一定である。各種ゴム組成物の評価に用いられる“弾性率”と“損失弾性率”という用語は、このような評価技術分野の習熟者には良く知られているものである。

【0024】特に、ゴム組成物試料No.1は、45phrの一般用のトレッドゴム用N299カーボンブラック強化材(GPT)を含み、図1中で1と標識された曲線で示されている。

【0025】ゴム組成物試料No. 2は、45 phrの一般用N660ファーネスカーボンブラック(GPF)強化材を含み、図1中で2と標識された曲線で示される。

【0026】ゴム組成物試料No. 3は、フラーレン含有炭素の顆粒からC<sub>60/70</sub> 分を抽出した後に残った微粒子状フラーレン炭素を45 phr含み、図1中で3と標識された曲線で示されている。“C<sub>60/70</sub>”分という用語は、それぞれ60個および70個の炭素原子から構成されるフラーレンのブレンドを意味する。

【0027】ゴム組成物試料No. 4は、45 phrの、主としてC<sub>60/70</sub> 分として濃縮されている微粒子状フラーレン炭素を含み、図1中で4と標識された曲線で示されている。

【0028】図2は、温度約25℃の定温、一定の1ヘルツ(Hz)掃引周波数(constant one hertz(Hz) sweep frequency)および2から50パーセントの可変変形範囲でデータを求めたことを除いて、図1に示したゴム試料1～4での一連のプロット曲線である。

【0029】図3は、図1で用いたゴム試料の振動板硬化計レオメーターでの160℃での試験の一連のレオグラフ(rheograph)をdN·m(デシニュートン・メータ)単位で示すものである。

【0030】図4は、コアアヌレン環構造の画像表示図である。

【0031】図5は、一つのフラーレン内のコアアヌレン環構造の画像表示図である。

### 【0032】発明の追加説明

様々な形のカーボンブラックが、非常にしばしば、ゴムトレッド中のゴムの強化用に使用されてきたことは知られている。一般に、これらのカーボンブラックは、約60から140 cm<sup>3</sup>/100 gの範囲のジブチルフタレート(DBP)価と、約30から約150 g/kgの範囲のヨウ素吸収値を持つと言う特徴を有し、ASTMの一連の呼称N100から約N900が付けられている(ヴァンデルビルトゴムハンドブック、1978年版、414～418頁のカーボンブラックの説明を参照されたい)。

【0033】1985年頃、第三の形の元素炭素が発見された。この新しい形は、炭素のよりありふれた形であるダイヤモンド若しくは黒鉛のように原子が連続的に整列した形のものではなく、少なくとも32個の原子、好みしくは少なくとも60個の原子がお互に連結して球面体を形成している分子である。明らかに今までに科学的に知られていた最も対称性の分子であると考えられるこの球面体は、サッカーボール上の縫目のように六角形と五角形のパターンで構成されている。

【0034】よりありふれたダイヤモンド形の炭素の中では、各炭素原子は他の4個と化学結合で強く結びつい

ている。よりありふれた黒鉛形の炭素の中では、炭素原子は六角形のシートの中に所在し、各炭素原子は他の3個の炭素原子に結合している。これらのシートは、お互いに比較的容易に滑り合う堆積体として配列されており、これが黒鉛を明らかに多くの目的ための潤滑材にしている。

【0035】エコノミスト誌、323巻、No. 776 0、91～93頁(1992年)の“ルネサンス分子(Renaissance Molecule)”に解説されているように、この第三の形の炭素であるフラーレンは、非常に高温の炭素原子と黒鉛のフラグメントがお互いに強くぶつかる時合成されるかもしれない。そのシートのほぐれた端にある複数の炭素原子が、何かと結合しようとして、お互いに手を伸ばすので、黒鉛のフラグメントは反っている。単一の炭素原子がその点でその端に偶然ぶつかると、二つの遊んでいる端と結合して五員環を形成することがあり得る。五角形のシートは、本来、より曲がった面を作る傾向がある。六角形のシートは、平らになる傾向がある。しかし、五角形と六角形の混合シートはできないであろう。若し条件を適切に選ぶなら、この成長するフラグメントはそれら自身で調整して、その五角形はお互い離れ(隣接した複数の五角形は不安定である)その表面が丸くなつて、最終的には裸の端が全く残らないように近づいて、それにより球面体を生成する。球面体C<sub>60</sub> フラーレン [バッキー・ボール(buckyball)] が最も普通の最終生成物である。

これは、このありふれたパターン[切頭二十面体(truncated icosahedron)として知られている]が、五角形の全てが六角形で空間的に隔てられ得る最小のパターンであるからである。より小さい配置[バッキーベービー(buckybaby)]も可能であり、32個のような少数の原子を含んでいきができる。しかし、それらは隣接する五角形を含んでいるので遙かに不安定である。若しより多くの六角形が加わると、五角形がさらに離れて保たれた、より大きい分子を作ることが可能で、例えばC<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>およびC<sub>78</sub> フラーレンが合成される。

【0036】かくして、フラーレンは大きい中空の三次元炭素構造体である。最も容易に生成するものは、炭素-60(C<sub>60</sub>)である。これは、普通、黒鉛のレーザ蒸発法で製造することができる。この分子の形状はサッカーボールに似ている。このレーザ蒸発工程中に蒸発し、石けんの泡のように結合して、連結分子を生成し、それが膨張して400若しくはそれ以上の炭素原子を有する安定なフラーレンを生成する、フラーレンフィルムを得ることが可能である。これらフラーレンの外表面に余分の炭素原子を追加することも可能であり、かくしてフーロイド(fulleroid)と呼ばれるものが生成する。

【0037】本出願で用いられる“フラーレン”という

用語は、炭素原子が偶数存在し、図5に示されているような閉じた中空のかご状構造の頂点に配列されている同素体形の炭素を意味する。普通、各フラーレンは、六角形の数は異なるが、12個の五角形として配列している炭素原子を有している。これら五角形はそれ自身で閉じる面の曲率と最終的な閉鎖構造を可能にするために必要である。従って、C<sub>60</sub> フラーレンは12個の五角形と20個の六角形から成るものであって、可能な最高に対称性の構造体である二十面体として分類される。C<sub>70</sub> フラーレンは12個の五角形と25個の六角形を含んでいる。フラーレン類はこの技術分野で知られた方法で合成することができるか、または市場から購入することができる。そのフラーレンが、例えばC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>84</sub>、などのタイプのフラーレンの混合物として存在する場合には、純粋な試料はC<sub>60</sub>と他のフラーレンとの混合物からクロマトグラフ法で分離することができる。任意のフラーレン若しくはフラーレン混合物が、そのフラーレンが少なくとも一つのコアアヌレン構造を含んでいる限り、出発原料としてうまく用いることができる。かくして、必要なコアアヌレン構造を有する、例えばC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>96</sub>、C<sub>120</sub>或いはそれより大きいフラーレンを使用することができる。

【0038】本出願で定義されるように、フラーレン中のコアアヌレン環構造は、図4に示されているような5個の六員（例えば、六角形状の）炭素環で取り囲まれた、単一五員（例えば、五角形状の）炭素環から成る。例えば、ディーデリッヒ（Diederich）等のAcc. Chem. Res.、1992年、24、19～126頁、およびミラー（Miller）のChem. And Ind.、1993年、226～231頁を参照されたい。好ましい一つの態様で、各フラーレン中に12のサブ構造が存在する。コアアヌレン環構造の多くは、それらがそれらの間で1個または2個の六員炭素環を分け合う限りにおいて重なり合っている。通常、C<sub>70</sub>およびそれより大きいフラーレンのようなC<sub>60</sub>より大きいフラーレンは、少なくとも一つ、より普通には二つの重なり合っていない或いは完全なコアアヌレン環構造を有することも期待される。フラーレンの構造に関するさらなる情報については、ケミカル・レビュー（Chemical Reviews）、91巻、1213～1235頁（1991）のH. W. クロト（H. W. Kroto）等の報告を参照されたい。

【0039】ゴム組成物で用いられるような、標準の、若しくは常用のエラストマー用カーボンブラック強化材は1.75から1.82の範囲の比重を有している。これに対して、フラーレンの比重は約1.2から1.7の範囲であり、それはより小さい比重を有する有用なゴム組成物を作ることに繋がり、そしてそれによりそのゴムコンパウンドから作られるタイヤ或いは他の物品の重量

を減らすことが可能になる。タイヤトレッド調合物では、普通、カーボンブラックは、例えば約30phrから約100phr、或いはまた約35phrから約90phr、或いはまた約35phrから約55phrの量で存在することができる。フラーレン炭素の密度はより小さいので、同容量のフラーレン炭素は普通のカーボンブラックに比べてより軽く、それによりそのカーボンブラックの少なくとも一部を同容量のフラーレン形の炭素で置き換えるとタイヤの重量減少が達成される。

【0040】本発明の実施において、そのトレッドゴム組成物は少なくとも一種のジエン系エラストマー、即ちゴムを含んで成る。従って、このエラストマーは硫黄硬化性、即ち加硫性エラストマーであると考えられる。かかるエラストマー、即ちゴムは、例えばシス-1,4-ポリイソブレンゴム（天然および/または合成で、好ましくは天然ゴム）、3,4-ポリイソブレンゴム、スチレン/ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体ゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエン三元共重合体ゴムおよびシス-1,4-ポリブタジエンゴムの少なくとも一種から選ぶことができる。

【0041】本発明のもう一つの態様では、このゴムはジエン系ゴムの少なくとも二種である。例えば、シス-1,4-ポリイソブレン（天然または合成で、天然が好ましい）、3,4-ポリイソブレンゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエンゴム、乳化および溶液重合で合成したスチレン/ブタジエンゴム、シス-1,4-ポリブタジエンゴムおよび乳化重合で合成したブタジエン/アクリロニトリル共重合体のようなゴムの二種またはそれ以上の組み合せがある。

【0042】本発明の一つの態様では、結合スチレンが約20から約28パーセントである比較的普通のスチレン含有量を有する乳化重合で合成されたスチレン/ブタジエン（E-SBR）が使用でき、または、幾つかの用途では、中程度から比較的高い結合スチレン含有量、即ち約30から45パーセントの結合スチレンを含有するE-SBRが使用されることもある。

【0043】このE-SBRで、約30から45%のように比較的高いスチレン含有量は、タイヤトレッドの静止摩擦特性またはスキッド抵抗性を高めるのに有効と考えられる。E-SBRが存在すると、未硬化エラストマー混合組成物の加工性を、特に溶液重合で合成したSBR（S-SBR）を利用した場合に比べて、向上させるのに好都合であると考えられる。

【0044】乳化重合で合成したE-SBRとは、スチレンと1,3-ブタジエンとが水系エマルションとして共重合されることを意味する。このような重合法はこの技術分野の当業者には良く知られている。その結合スチレン含有量は、例えば約5から50%の範囲で変えることができる。一つの態様では、このE-SBRはアクリロニトリルを含んでE-SBARのような三元共重合体

ゴムを形成していてもよく、その三元共重合体中の結合アクリロニトリルの量は、例えば約2から30重量%である。

【0045】約2から約40重量パーセントの結合アクリロニトリルを共重合体中に含む乳化重合で合成したブタジエン/アクリロニトリル共重合体ゴムも、本発明で用いられるジエン系ゴムとして意図される。

【0046】溶液重合で合成されるSBR (S-SBR) は、通常、約5から約50重量パーセント、好ましくは9から約36重量パーセントの範囲の結合したスチレンを含んでいる。このS-SBRは、例えば炭化水素系有機溶媒の存在下で有機リチウム触媒によりうまく製造できる。S-SBRを使用する目的は、それがタイヤトレッド組成物に用いられた時に、その低いヒステリシスの結果として、タイヤのころがり抵抗性を向上させるためである。

【0047】3,4-ポリイソプレンゴム (3,4-PI) は、それをタイヤトレッド組成物に用い時に、タイヤの静止摩擦特性を向上させる目的のために有益であると考えられる。この3,4-PIは、本明細書で引用、参照されてここに含まれるものとされる米国特許第5,087,668号明細書中により十分に記載されている。

【0048】シス1,4-ポリブタジエンゴム (BR) はタイヤトレッドの耐摩耗性、即ちトレッド耐摩耗特性を向上させるのに有益であると考えられる。かかるBRは、例えば1,3-ブタジエンの有機溶媒中での溶液重合によって製造することができる。このBRは、普通、例えばシス1,4-結合の含有量が少なくとも90%であるという特徴を持っている。シス1,4-ポリイソプレンおよびシス1,4-ポリイソプレン天然ゴムはゴムの技術分野の習熟者には良く知られているものである。

【0049】上記の焦点は、トレッドゴムに置かれているが、本発明はそれに限定されるものではない。各種のジエン系エラストマーが本発明の実施に際して用いることができる。かかるエラストマーは硫黄硬化性であるのが好ましい。例えば、そのようなエラストマーは、1,3-ブタジエンおよびイソプレンのような共役ジエンの単独重合体および共重合体から、そして例えば1,3-ブタジエンおよび/またはイソプレンのような共役ジエンとスチレン若しくは $\alpha$ -メチルスチレンのようなビニル芳香族化合物との共重合体から選ぶことができる。

【0050】共役ジエンの単独重合体の代表例は、例えばシス1,4-ポリブタジエン、1,3-ブタジエンの重合体およびシス1,4-ポリイソプレンである。共役ジエンの共重合体の代表例は、例えばイソプレン/ブタジエン共重合体である。共役ジエン (一種または複数) とビニル芳香族化合物との共重合体の代表例は、例えばスチレン/ブタジエン共重合体およびスチレン/イソプレン共重合体である。

【0051】市場から入手できる大半のタイヤトレッドは様々な量の添加剤を含んでいる。粘着樹脂を使用する場合、その量は、典型的には約0.5から約1.0phr、普通は約1から約5phrの範囲である。加工助剤およびゴム混練用添加成分の標準的使用量は約1から約50phrである。このような加工助剤に含め得るものは、例えば芳香族系、ナフテン系および/またはパラフィン系のプロセスオイルである。ステアリン酸はゴム混練用添加成分の典型的な物として挙げられる。購入したままのステアリン酸は普通主成分としてのステアリン酸と少量のオレイン酸、リノlein酸およびパルミトール酸および/またはパルミチン酸の少なくとも一種を含んでいる。この混合物はまた少量 (約6重量パーセント以下) のミリスチン酸、アラキニ酸および/またはアラキド酸を含んでいることができる。ゴム混練技術分野では、普通、このような材料或いは混合物がステアリン酸と呼ばれている。酸化防止剤の標準量は約1から約5phrである。代表的酸化防止剤は、例えばジフェニル-p-フェニレンジアミン、および、例えばヴァンデルビルトのゴムハンドブック (1978年)、344-346頁に開示されているもののような他の酸化防止剤である。オゾン亀裂防止剤の標準量は約0.5から約3phrである。ステアリン酸も包含され得る脂肪酸を若し使用するなら、その標準量は約0.5から約3phrである。素練り促進剤 (peptizer) の標準量は約0.1から約1phrである。代表的素練り促進剤は、例えばペンタクロロロチオフェノールおよびジベンズアミドジフェニルジスルフィドである。

【0052】硬化は硫黄硬化剤の存在下で行われる。適した硫黄硬化剤の例に、元素硫黄 (フリー硫黄) または硫黄供給性硬化剤、例えばアミンジスルフィド、高分子ポリスルフィドまたは硫黄-オレフィン付加物がある。好ましい硫黄硬化剤は元素硫黄である。この技術分野の習熟者には知られているように、硫黄硬化剤は約0.5から約4phrの範囲の量で使用されるが、場合によっては約8phrまでの量で用いられることがあり、そして約1.5から約2.5phr、時には2から2.5phrの範囲が好ましい。

【0053】硬化促進剤は硬化に必要な時間および/または温度を調節し、硬化物の性質を向上させるために用いられる。一つの態様では、单一の促進剤系、即ち一次促進剤を用いることができる。通常、推奨される一次促進剤 (一種または複数) は総量で約0.5から約4phr、好ましくは約0.8から約1.5phrの範囲で用いられる。もう一つの態様では、硬化を活性化し、硬化物の性質を向上させるために、一次促進剤と二次促進剤を組み合わせて用いることもあり、この場合二次促進剤の使用量は一次促進剤より少量である (約0.05から約3phr)。これらの促進剤の組み合わせは最終製品の性質に対し相乗効果を与えることが期待され、それは

いずれかの促進剤を単独で用いて製造したものより幾分良好である。さらに、標準の加工温度では影響を及ぼさないが、常用の硬化温度で満足な硬化ができる遅効型促進剤も用いることができる。硬化遅延剤が使用されることもある。本発明で使用することができる適したタイプの促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類およびザンテート類である。推奨される一次促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤を用いられる場合、好ましい二次促進剤はグアニジン、ジチオカーバメートまたはチウラム化合物類である。

【0054】本発明のもう一つの代替の態様では、その調合物はさらにシリカおよび／またはシリカカッピング剤を含んでいきが、その場合微粒子状シリカの量は約5から約90phr、場合によっては約25から約90phrであり、そしてシリカカッピング剤はシリカカッピラーとシリカとの重量比が約0.1／1から約0.2／1の範囲になる量含まれる。

【0055】焼成および沈降ケイ酸塩系ピグメント（シリカ）を含めて、ゴム混練用途に用いられる一般的なケイ酸塩系ピグメントが、本発明でシリカとして使用できるが、沈降シリカが好ましい。

【0056】本発明で用いられる好ましいケイ酸塩系ピグメントは、例えば可溶性ケイ酸塩、例えばケイ酸ナトリウムの酸処理で得られるもののような沈降シリカである。

【0057】このようなシリカは、窒素ガスを用いて測定して、例えば好ましくは約40から約600m<sup>2</sup>/gの範囲、より普通には約50から約300m<sup>2</sup>/gの範囲のBET表面積を有すると言う特徴がある。この表面積を測定するBET法は米国化学会誌（Journal of the American Chemical Society）、第60巻、304頁（1930年）に説明されている。

【0058】このシリカは、平均最大粒径が電子顕微鏡で測定して、例えば0.01から0.05ミクロンの範囲であると予想される。このシリカ粒子を本発明での使用に考慮することができるが、ここで、単に例として制限を付けずに示すと、PPGインダストリーズ社（PPG Industries）からハイーシル（Hi-Sil）という登録商標名で、210、243などの商品番号で市販されているシリカ；ローン・プーラン社（Rhone-Poulenc）から、例えばVN2およびVN3という商標で市販されているシリカ；およびアクゾ・ケミカル社（Akzo Chemical）から市販されているシリカなどがある。

【0059】本発明のゴム組成物の混合はゴム混合技術分野の習熟者に知られた方法により行うことができる。例えば、配合成分は、通常、少くとも二段階、即ち少な

くとも一つの非硬化発現工程とそれに続く硬化発現混合工程で混合される。最終硬化剤は“硬化発現”混合段階と普通呼ばれる最終段階で通常混合され、この段階では、混合は、通常、それに先行する非硬化発現混合段階（一工程または複数工程）の混合温度より低い温度または最終温度で行われる。ゴム、シリカ（用いるなら）およびシリカカッピラー（用いるなら）、並びにフラーレン炭素が一つまたはそれ以上の非硬化発現混合工程で混合される。“非硬化発現”および“硬化発現”混合段階という用語は、ゴム混合技術分野の熟練者にはよく知られているものである。タイヤは、この技術分野での熟練者に知られ、容易に明かになる種々の方法で組み立てられ、造形され、成形され、そして硬化され得る。

#### 【0060】

【実施例】この時点で出願人が知っている最良の形態を例示する目的から、本発明を実施するための最良の形態をここに説明する。これら実施例は単に例示のためのものであって、特許請求の範囲に示される範囲とその精神によりきちんと規定されている本発明を限定することを意味するものではない。次のゴムコンパウンドが実施例1に概説される方法で調製され、そして次の表1に例示されている。

#### 【0061】実施例1

各種のゴム強化用カーボンブラックと微粒子状フラーレン炭素を強化材として使用してゴム組成物を調製した。

【0062】特に、常用のゴム強化用カーボンブラックN299を含むゴム組成物が調製され、そして本実施例では試料No.1と名付けられている。

【0063】常用のゴム強化用カーボンブラックN660を含むゴム組成物が調製され、そして本実施例では試料No.2と名付けられている。

【0064】C<sub>60/70</sub> フラーレンを除いた後のフラーレン炭素すすを含むゴム組成物が調製され、そして本実施例では試料No.3と名付けられている。

【0065】フラーレンすすから抽出したC<sub>60/70</sub> フラーレン炭素を含むゴム組成物が調製され、そして本実施例では試料No.4と名付けられている。

【0066】次の表1に本実施例で用いたゴム組成物を例示した。表2は表1に例示した調合物中のカーボンブラックとフラーレン炭素の特定の割当を示すものである。

#### 【0067】

#### 【表1】

表1

材 料	ゴム100部当たりの部数
ゴム <sup>1</sup>	100. 00
カーボン <sup>2</sup>	45. 00
プロセスオイル <sup>3</sup>	5. 00
分解防止剤 <sup>4</sup>	2. 00
脂肪酸 <sup>5</sup>	2. 00
硬化禁止剤 <sup>6</sup>	0. 50
硬化促進剤 <sup>7</sup>	1. 60
金属酸化物 <sup>8</sup>	3. 00
硫黄 <sup>9</sup>	1. 20

【0068】1. グッドイヤー タイヤ アンド ラバー社 (Good year Tire & Rubber Company) から入手した、ナトシン (Natsyn: 登録商標) として知られている合成シス-1, 4-ポリイソブレン；

【0069】2. それぞれ異なり、N299、N660、C<sub>60/70</sub> フラーレンを除去した後のフラーレン炭素から成るフラーレンを含む炭素原子から成るフラーレンを含む煤から抽出された濃縮C<sub>60/70</sub> フラーレンにして、このブレンドをここではC<sub>60/70</sub> フラーレンと呼ぶ；

【0070】3. エクソン社 (Exxon) から入手した、フレキソン (Flexon: 登録商標) 641として知られている液体ナフテン系炭化水素；

【0071】4. ウィトコ社 (Witco Company) から入手した、インダストレン (Industron: 登録商標) として知られているN-(1, 3-ジ

表2

カーボンの形	1	2	3	4
トレッド・カーボン				
ブラック N299	45 phr			
ファーネスカーボン				
ブラック N660		45 phr		
C <sub>60/70</sub> フラーレン除去後のフラーレン炭素煤			45 phr	
フラーレン (フラーレン炭素煤から抽出したC <sub>60/70</sub> )				45 phr

【0080】C<sub>60/70</sub> フラーレン炭素は、この実施例で使用するC<sub>60/70</sub> 分を濃縮するために、60個および70個の炭素原子から成るフラーレンを含むフラーレン炭素から溶媒抽出、例えばトルエン溶媒抽出することにより得ることができる。

【0081】タイヤの実用性能において鍵になる性能基準の一つは、エラストマー組成物でのヒステリシス効果を尺度とするものである。ゴムコンパウンドのヒステリシスは、ゴムコンパウンドを変形させるために加えられ

メチルブチル) - N'-フェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン；

【0072】5. フレクシーズ アメリカ L. P. 社 (Flexsys America L. P. Company) から入手した、サントフレックス (Santoflex: 登録商標) 13として知られているオクタデセン酸；

【0073】6. フレクシーズ アメリカ L. P. 社から入手した、サントガード (Santoguard: 登録商標) PVIDSとして知られているN-シクロヘキシルスルフェニルタルイミド；

【0074】7. ユニロイヤル社 (Uniroyal) から入手した、デラック (Delac: 登録商標) NSとして知られているN-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド；

【0075】8. 酸化亜鉛；  
9. ゴムメーカー用硫黄。

【0076】ゴム組成物は、先ず、硬化禁止剤、硬化促進剤および硫黄を除いた配合成分を密閉式ゴム混合機中で約4分間、約160℃の温度になるまで混合することにより調製された。

【0077】次いで、得られたゴム混合物に密閉式ゴム混合機中で残りの硬化禁止剤、硬化促進剤および硫黄を約2分間、約110℃の温度になるまで混合した。

【0078】上記の混練で得られた調製試料を表2にまとめて示し、使用した炭素の特定の形で試料を区別した。

【0079】

【表2】

たエネルギーとそのゴムコンパウンドがその初期の未変形状態に戻る時に放出するエネルギーとの差を意味する。言い換えると、ヒステリシスは、失われたエネルギーの尺度であって、発生する熱で測定される。硬化ゴムの応力ひずみ曲線は、変形応力が除去された時、ひずみ(伸び)が存続し、しかしてその曲線の可逆的経路の代りにヒステリシス・ループを生じさせるヒステリシスを示す。このループは反発弹性エネルギーの損失を示す。

【0082】粘弾性試験では、応力、変形およびそれら

の時間導関数に依存する重合体の性質が測定される。動的試験では、 $G'$  は貯蔵若しくは弾性モジュラスの尺度であり、一方  $G''$  は損失若しくは粘性モジュラスの尺度であり、これらの値はゴムの評価技術分野で良く知られているものである。

【0083】前記で参照した図1には、レオメトリックス・システム・IV装置 (Rheometrics System IV instrument) で、この技術分野で良く知られた方法を用いて一定変形での温度掃引で得られたデータが示されている。この方法は、ヒル, H. E. (Hill, H. E.) のラバーワールド (Rubber World)、189 (3)、15~23頁 (1983年) の“レオメトリックス メカニカル スペクトロメータによるゴムの硬化の特性化 (Characterization of Rubber Cure with the Rheometric Mechanical Spectrometer)”、または ヴァンデルビルトのゴムハンドブック、第13版、542~561頁、(1990年) に説明されている。

【0084】図1に見られるように、濃縮C<sub>60/70</sub> フラーレン (試料No. 4)、フラーレン煤 (試料No. 3) および一般用ファーネス・ブラックN660 (試料No. 2) を含むゴム試料は、全て、 $G'$  の値が似ていることで示されるように、そのカーボンの強化性能が似ていることを示していた。一般用トレッド・ブラックN299を含むゴム試料 (試料No. 1) は僅かに良好な強化性能を示した。しかし、カーボンの強化性能は全体像を表すものではない。少くとも同程度に重要なのは、内部で発生する熱の尺度である曲線  $G''$  である。この値は、普通、合理的な範囲でできるだけ小さいことが望ましく、小さいと、そのゴム組成物中の炭素・炭素結合相互作用の損失が最小になり、さらに高温での硬化戻りの可能性が最少限に抑えられる。図1に見られるように、C<sub>60/70</sub> フラーレンを含むゴム試料 (試料No. 4) は極端に低い  $G''$  曲線を示し、これはこのコンパウンドでは充填カーボン材料中の炭素・炭素相互作用の破壊の程度がより小さく、内部で発生する熱が比較的小さいことを示している。かくして、このフラーレン形のカーボン添加剤は、 $G'$  と  $G''$  曲線間の差を最大にすることが観測され、これは極めて望ましい結果である。C<sub>60/70</sub> 分を除去若しくは抽出したフラーレン煤を含むゴム試料 (試料No. 3) および一般ファーネスブラックN66

0を含むゴム試料 (試料No. 2) は内部発生熱パラメータでは類似の挙動を示し、一方一般トレッド用カーボンN299を含むゴム試料 (試料No. 1) は、最良の強化性能を示すとは言え、最も大きい量の熱を発生した。

【0085】上記で参照した図2は、レオメトリックス・システム・IV装置により、定温で得た、個々のゴム組成物での一連の変形掃引 (strain sweeps) を示している。この図では、本質的に平らな  $G'$  および  $G''$  応答曲線から、フラーレン炭素強化用材料を含むゴム試料 (試料3および4) は、充填カーボン材料中の炭素・炭素相互作用の破壊が最小限に抑え、それ故内部熱が発生しないことが容易に分かる。これは、トレッド・ブラックN299 (試料No. 1) およびファーネスブラックN660を含むゴム試料 (試料No. 2) で見られる曲線とははっきり異なっている; これらの場合、それら材料がその一体性および強化性能と物理的性質を失っていることを示す、母曲線 (generated curves) の有意に大きい傾斜により大きなヒステリシス効果が見られる。

【0086】前記で参照した図3は、160℃、60分の試験での一連のレオグラフを示すものである。これら一組の曲線は、フラーレンを含むゴム試料はファーネスブラックまたはトレッド・ブラックのいずれかを含むゴム試料より硬化がかなりゆっくり進むことを明瞭に示している。濃縮C<sub>60/70</sub> フラーレンを用いた場合 (試料No. 4)、硬化戻りが殆ど完全に禁止されているという事実に注目すべきである。その他の試料は、全て、その曲線の時間に対する傾斜で示されるように、様々な程度の硬化戻りを示した。フラーレン炭素を含むフラーレンゴム試料が示すこのより遅い硬化時間に対する一つの可能な説明は、フラーレンがラジカル捕捉剤として作用し、それで硬化開始剤の一部を捕捉し、硬化時間が長くなると考えられると言ふことである。この特徴は、しかし、その充填材カーボンが、その後オゾン亀裂防止剤あるいは酸化防止剤若しくはその両方として作用する能力があるので、その最終硬化ゴム中で非常に有益であることを証明するものである。

【0087】上記の試料に関する追加の物理的特性化の結果を次の表3にまとめて示す。

【0088】

【表3】

表3

パラメータ	No. 1 N299	No. 2 N660	No. 3 C <sub>60/70</sub> <sup>1</sup>	No. 4 C <sub>60/70</sub>
ODR 900、160°C (未硬化ゴム) <sup>1</sup>				
最小トルク (d Nm)	8.7	6.8	13.5	9.6
最大トルク (d Nm)	35.0	30.5	28.4	30.5
T <sub>85</sub> (分)	8.7	9.9	9.5	12.3
T <sub>50</sub> (分)	9.6	11.0	12.7	14.5
T <sub>00</sub> (分)	11.1	12.6	18.4	17.8
レジリエンス <sup>2</sup>				
レジリエンス%, 100 °C	67.9	76.3	72.0	79.6
モジュラス/引張り強さ/伸び <sup>3</sup>				
300%モジュラス (MPa)	9.22	7.54	4.58	5.56
引張り強さ (MPa)	24.2	21.0	8.9	17.9
グッドリッチ ブローアウト <sup>4</sup> (25分、160°C)				
最高温度 (°C)	160	107	132	102
ブローアウト時間 (分)	33	>60	4	>60
レオメトリックス・システムIV <sup>5</sup> (25°C, 1Hz)				
G' (MPa), 2%変形	23.00	12.00	9.56	8.77
タンデルタ, 2%変形	0.1605	0.0798	0.0655	0.0268
G' (MPa), 10%変形	14.64	9.63	9.10	8.50
タンデルタ, 10%変形	0.1782	0.0951	0.0688	0.0295
G' (MPa), 50%変形	9.68	7.57	7.44	7.65
タンデルタ, 50%変形	0.1222	0.0654	0.0715	0.0288
トレッド摩耗性 <sup>6</sup>				
DIN摩耗性	158	248	236	234

【0089】1. ASTM D/2084;  
 2. DIN 53512;  
 3. ASTM D/412;  
 4. ASTM D/623;  
 【0090】5. ラバー ワールド、"レオメトリックス メカニカル スペクトロメータによるゴムの硬化の特性化"、ヒル, H. E. 189 (3), 15~23頁 (1983年)、またはヴァンデルビルトのゴムハンドブック、第13版、542~561頁、(1990年)に説明されている; および

【0091】6. DIN 53516。

【0092】この表に示されている二三の有意な特徴は、グッドリッチ ブローアウト試験 (Goodrich Blowout test) で見られる、発熱、即ちヒートビルトアップの測定での素晴らしい結果である。フラーレン炭素、特にC<sub>60/70</sub>を含むゴム試料は60分後、102°Cの温度になる最低の発熱を示した。これは、このゴムコンパウンドの一体性 (integrity) がそのまま残っていることを示す。さらに、レオメトリックス・システムIVを用いる動的試験は、フラーレン炭素を含むゴム試料では、トレッド・ブラック若しくはカーカス・ファーネスブラックのいずれかで示さ

れる結果と対照的に、有意によりフラットな曲線を示した。G'の値は、C<sub>60/70</sub> 70 フラーレンを含むゴム試料で8.77から7.65 (△1.12)、フラーレン炭素を含むゴム試料で9.56から7.44 (△2.12)、ファーネスブラックN660を含むゴム試料で12.00から7.57 (△4.43)、そしてN299トレッド・カーボンブラックを含むゴム試料で23.00から9.68 (△13.32)の範囲であった。二つの値の差△が小さい程、結果はより望ましい。

【0093】同様に、摩耗値をレジリエンス値と比較して、フラーレンブラックを含むゴム組成物で好ましい結論が得られた。より良好なころがり抵抗性 (より大きいレジリエンス値) は、普通、トレッド摩耗性 (数値が低い方が望ましい) を予測することが多い摩耗値とうまくリンクしない。事実、普通に考えると、DIN摩耗性が増すと、普通レジリエンス値が小さくなることが予想される。しかし、トレッドブラックN299を含むゴム組成物をC<sub>60/70</sub> フラーレン濃縮物を含むゴム組成物と比べると分かるように、フラーレン炭素を含むゴム組成物の (レジリエンス値で予測される) 優れたころがり抵抗性 (79.6) は、(DIN摩耗性で予測される) 23.4の値を示す良好なトレッド摩耗性とよく相関する。

(%レジリエンス値で予測される) 最低のころがり抵抗性値 67.9 (最悪の実用性能) を有するトレッドブラック N 299 を含むゴム組成物は、予想されたように、(DIN摩耗性で予測される) 156 の値を有する最良のトレッド摩耗性を示した。予測ころがり抵抗性と予測トレッド摩耗性との間のこの良好な相関性は、フラー  
レン炭素にとっても思いがけないことであった。

【0094】かくして、示されていることは、フラー  
レンが一般用ファーネスブラックと類似の様式でゴムを強  
化し、且つ炭素・炭素相互作用の破壊が起きないと考  
えられることである。本質的に純粋な、或いは少くとも濃  
縮された C<sub>60/70</sub> フラーレンは、より高次の炭素フラー  
レン同族体を含む混合フラーレン炭よりも、ゴム組成物  
をより良く強化すると考えられ、且つこのフラーレンは  
ヒステリシスでの発熱なしに強化するように思われる。  
これらの実験結果は、フラーレン炭素それ自身を使用す  
ることで得られたが、ゴムの混練に普通用いられるカ  
ーボンブラックの一部を単に置き換えることでも、最終混  
練ゴムに役立つであろうと期待できることは確かであ  
る。

#### 【0095】考察

本発明は、常用されていないカーボンをタイヤに利用す  
ることに限定されるのではなく、むしろ全てのゴムに有用  
であることを強調しなければならない。本発明は、ゴ  
ム強化材として普通に用いられているカーボンブラックを補  
完または置換するものであり、この常用されていない形のカーボンは、その強化性能を高めるために、部分  
或いは完全水素置換若しくは同官能基置換のような表面  
修飾をしていても、していなくてもよい。この非-常用  
カーボンはばらばらの粒子若しくはそれらの結合構造体  
として存在することができる。

【0096】表面修飾によって、このカーボンをより少  
量用いて同様の強化性能を得ることが可能になり、かく  
してこのカーボンに官能性ヒドロキシ基をグラフトし、  
そしてヘキサメトキシメチルメラミンのような物質と反  
応させて“その場で”その重合体網状構造内に樹脂/カ  
ーボンブラック・マトリックスを生成させることにより、レゾルシノールのような化学薬品の置き換えコスト  
を下げる、若しくは置き換えることさえも可能になる。  
他の官能基も本発明の範囲内であると考えられ、そ  
の中の非限定的な幾つかの例を挙げると、-SH および  
-CH<sub>2</sub>OH がある。追加的な非-常用カーボン修飾法  
に含まれるものとして、そのカーボン骨格中への籠分子

(cage molecule) の包接があり、これに  
よりそのカーボン強化材に追加の修飾がなされる。この  
籠分子に課せられる制約はこの技術分野の習熟者には明  
らかであり、例えばその分子の有効体積がフラー  
レン炭素の籠の大きさより小さいこと、およびその分子が籠と  
相溶性であると言う制約がある。

【0097】さらに説明すれば、本発明の望ましい態様  
は、閉じた籠構造として存在するフラー  
レン炭素を利用することであるが、本発明はこれに限定されないこと  
10 に留意すべきである。事実、少くとも一種の硬化性ゴムと、そのゴムとの対比で十分な重量の少くとも一種のコ  
アアヌレン構造を有するカーボンを含む組成物は、コア  
アヌレン構造を有する何等かの追加のカーボンを含まないゴム組成物に比べて、そのゴムの動的性質を改善することも本発明の一部であると考えられる。そのカーボンの構造が湾曲していることが、閉じた籠構造のフラー  
レン炭素を使用する場合に証明される有利な結果の少くとも  
幾らかを生じさせるに十分であると考えられるのである。

【0098】以上、本発明を例示する目的で一定の代表的実施態様とその細部を示したが、この技術分野の習熟者には、本発明の精神と範囲を逸脱することなしに、そ  
の内で様々な変更と修正をなし得ることは明らかであ  
る。

#### 【図面の簡単な説明】

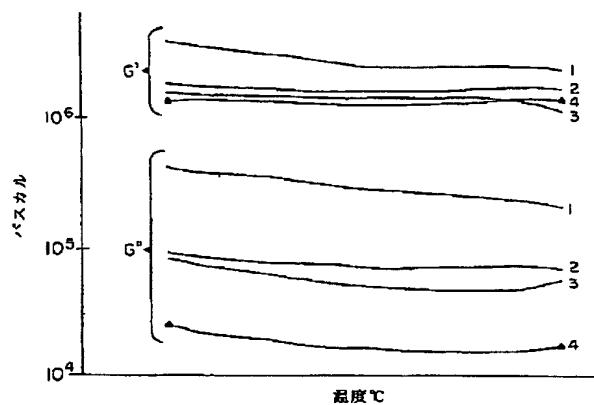
【図1】図1は、異なるタイプのカーボンブラック (試  
料1および試料2)、およびフラー  
レン炭素強化材 (試  
料3および試料4) を含む4種のゴム組成物での、弾性  
率G' および損失弾性率G" の温度 (℃) に対する一連  
30 の動的プロット曲線である。

【図2】図2は、温度約25℃の定温、一定の1ヘルツ  
(Hz) 掃引周波数および2から50パーセントの変形  
範囲でデータを求めた、図1に例示したゴム試料1~4  
での一連の動的プロット曲線である。

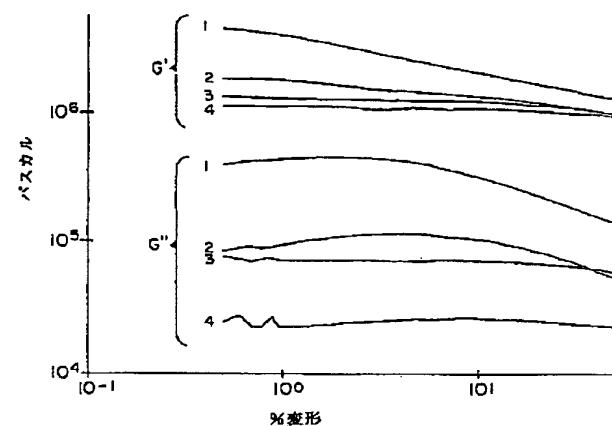
【図3】図3は、図1で用いたゴム試料の振動板硬化計  
レオメーターでの160℃における試験の一連のレオグラ  
フを dN·m (デシニュートン・メータ) 単位で示した  
40 図である。

【図4】図4は、コアアヌレン環構造の画像表示図である。  
【図5】図5は、一つのフラー  
レン内のコアアヌレン環  
構造の画像表示図である。

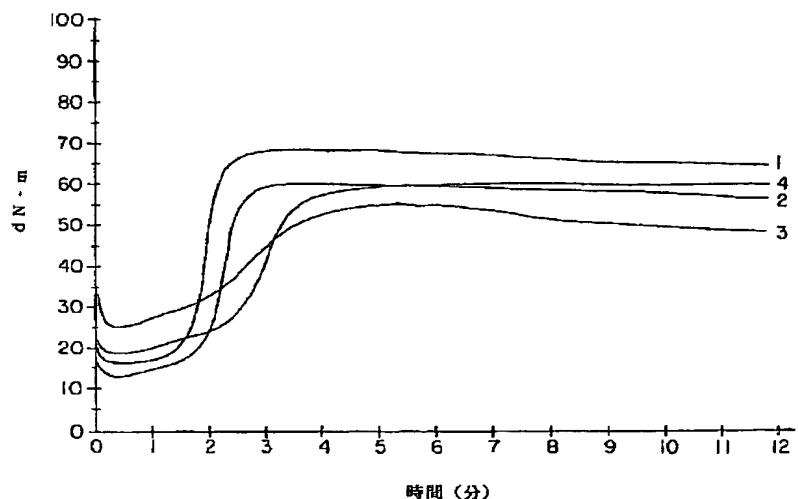
【図1】



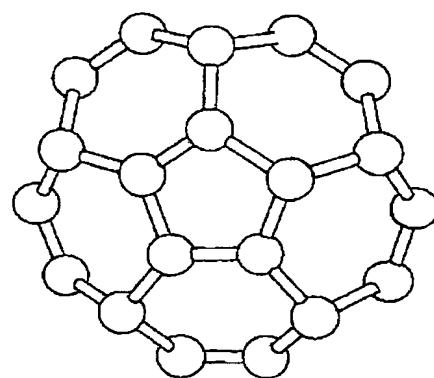
【図2】



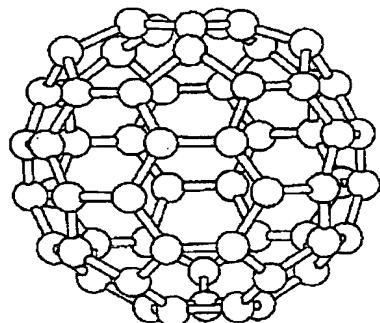
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
// B 6 0 C 1/00  
B 2 9 K 9:00  
507: 04

F I  
B 6 0 C 1/00  
A

(71) 出願人 590002976  
1144 East Market Street, Akron, Ohio 44316-0001, U. S. A.

(72) 発明者 トマス・エド温・ダンカン  
アメリカ合衆国オハイオ州44319, アクロ  
ン, パターフィールド・ドライブ 3751  
(72) 発明者 コリーン・マリー・ランズインガー  
アメリカ合衆国オハイオ州44319, アクロ  
ン, ヴォックス・ドライブ 638